

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/100502 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09J 133/06**,  
147/00, 7/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003918

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2005 (14.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 019 433.5 19. April 2004 (19.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUMACHER,**  
**Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433  
Neustadt (DE). **CHOI, Nok-young** [KR/DE]; Schanzstr.  
25, 67063 Ludwigshafen (DE). **DRAGON, Andree**  
[DE/DE]; Rotkehlchenweg 1, 67346 Speyer (DE).  
**DIEHL, Heiko** [DE/DE]; Speyerer Str. 92, 67136 Fuss-  
gönheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTACT ADHESIVE FOR PVC FILMS

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFF FÜR PVC-FOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive obtainable by radically polymerising compounds (monomers) which are ethylenically unsaturated and consist of at least 60 % by weight of so-called main monomers selected from C1-C20 alkyl(meth)acrylate, carboxylic acid vinyl esters containing up to 20 C atoms, vinylaromatic compounds containing up to 20 C atoms, ethylenically unsaturated nitrils, vinyl halogenides, vinyl ether alcohols containing from 1 to 10 C atoms, aliphatic hydrocarbons containing from 2 to 4 C atoms and one or two double bonds or the mixture of said monomers and more than 1 % by weight of monomers having at least two non-conjugated polymerisable vinyl groups.

(57) Zusammenfassung: Klebstoff, enthaltend ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.

WO 2005/100502 A1

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft einen Klebstoff, enthaltend

ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus

10 C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und  
15 zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Klebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln mit Weich-PVC als Trägermaterial.

20

Für Außenanwendungen werden häufig selbstklebende Etiketten und Bänder sowie bedruckte Folien mit Weich-PVC als Trägermaterial eingesetzt. Weich-PVC-Folien enthalten niedermolekulare Weichmacher auf Phthalat Basis oder polymere Weichmacher. Ein Problem, das durch die Verwendung dieser Weichmacher auftritt, ist, dass  
25 der Weichmacher aus der Folie in den Haftklebstoff migrieren kann. Hierdurch werden die anwendungstechnischen Klebeeigenschaften beeinträchtigt. Sowohl die Kohäsion des Klebstoffs, als auch die Adhäsion des Klebstoffs zur Oberfläche, auf die das Etikett bzw. die Folie geklebt wird, werden durch die Migration des Weichmachers in den Klebstoff im allgemeinen deutlich vermindert.

30

Im Außenbereich sind die selbstklebenden Artikel auch dem Einfluß von Feuchtigkeit ausgesetzt.

Die Einwirkung von Wasser auf den Klebstofffilm führt zu einer unerwünschten weißen Trübung, welche Weißanlaufen genannt wird.  
35

Bei selbstklebenden Artikeln mit Polymerfolien, insbesondere Weich-PVC als Trägermaterial, kommt es häufig zu einem Schrumpfen der Folie bei der späteren Verwendung. Ein Schrumpfen ist insbesondere zu beobachten, wenn die selbstklebenden Artikel bei der Verwendung erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.  
40

Gewünscht sind daher Klebstoffe, die selbstklebende Artikel mit einem verbesserten Schrumpfverhalten ergeben.

Klebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln mit Weich-PVC als Trägermaterial sind z.B. aus DE-A-10229733 (PF 53677) und DE-A-10345799 (PF 54935) bekannt. Sie werden auch in EP-A-454426 und EP-A-978551 beschrieben. Aus  
5 WO 93/14161 sind Polymere mit maximal 1 % internem Vernetzer für diese Verwendung zu entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Klebstoffe für selbstklebende Artikel mit möglichst geringer Schrumpfung und möglichst guter Wasserbeständigkeit (Weiß-  
10 anlaufen). Die Klebstoffe sollen weiterhin eine gute Adhäsion und Kohäsion haben, sowie gut verarbeitbar sein.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Klebstoffe und ihre Verwendung gefunden.  
15

Der erfindungsgemäße Klebstoff enthält das oben definierte Polymer.

Das Polymer ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich.  
20

Das Polymer besteht zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-  
25 Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

30 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

35 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatiksäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Bei-  
40 spiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

Wesentliches Merkmal der Erfindung ist, dass das Polymer zu mehr als 1 Gew.-% aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist (im nachfolgenden kurze interne Vernetzer genannt). Bevorzugte Vinylgruppen sind Acryl- bzw. Methacrylgruppen. Genannt seien z.B.: Divinylbenzol.

Besonders bevorzugt sind Alkandioldiacrylate oder Alkandioldi(meth)acrylate.

Ganz besonders bevorzugt sind Butandioldiacrylat oder Butandioldimethacrylat oder Hexandioldiacrylat oder Hexandioldimethacrylat.

Die Menge der internen Vernetzer beträgt vorzugsweise mindestens 1,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1,2 Gew.-%; die Menge beträgt im allgemeinen maximal 5 Gew.-% und insbesondere maximal 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

Neben den Hauptmonomeren und internen Vernetzern kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl- (meth)acrylat genannt.

Das Polymer enthält vorzugsweise hydrophile Gruppen ausgewählt aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen und Carbonsäureamidgruppen. Der Gehalt dieser hydrophilen Gruppen beträgt insbesondere 0,001 bis 0,5 Mol auf 100 g Polymer.

- 5 Vorzugsweise ist der Gehalt mindestens 0,005 Mol besonders bevorzugt mindestens 0,008 Mol und maximal 0,2 Mol insbesondere maximal 0,1 Mol, ganz besonders bevorzugt maximal 0,05 bzw. 0,03 Mol auf 100 g/Polymer.

- 10 Besonders bevorzugt sind die hydrophilen Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und Carbonsäureamidgruppen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens 20 Mol-% der Gesamtmolmenge dieser hydrophilen Gruppen um Carboxylgruppen.

- 15 Unter Carboxylgruppen werden sowohl Carbonsäuregruppen als auch deren Salze verstanden. Im Falle der Salze handelt es sich bevorzugt um Salze mit flüchtigen Basen, z.B. Ammoniak.

- 20 Die hydrophilen Gruppen können durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere an das Polymer gebunden werden.

Bevorzugte Monomere mit hydrophilen Gruppen sind die oben genannten Monomere mit Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen, insbesondere z.B. Acrylsäure.

- 25 Insbesondere ist das Polymer zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

- 30 Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

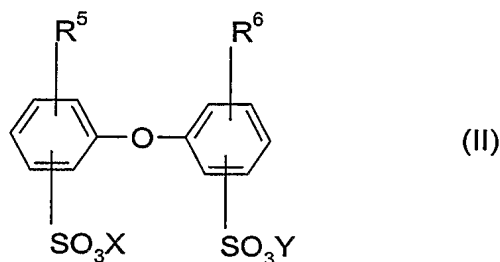
- 35 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren  
40 eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung

von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B.

5 ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren

10 (Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



15 worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>5</sup> und

20 R<sup>6</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R<sup>5</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder R<sup>5</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen,

25 beispielsweise Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

30 Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax<sup>®</sup> 2 A1, Emulan<sup>®</sup> NP 50, Dextrol<sup>®</sup> OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan<sup>®</sup> OG, Texapon<sup>®</sup> NSO, Nekanil<sup>®</sup> 904 S, Lumiten<sup>®</sup> I-RA, Lumiten<sup>®</sup> E 3065, Disponil<sup>®</sup> FES 77, Lutensol<sup>®</sup> AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Für die vorliegende Erfindung sind ionische Emulgatoren oder Schutzkolloide bevorzugt. Besonders bevorzugt handelt es sich um ionische Emulgatoren, insbesondere Salze und Säuren, wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Sulfate, Sulfonate oder Carboxylate.

5

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

10

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

15

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

20

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

25

30

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natrium Salz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

35

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

40

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

- 5 Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercapto-  
10 propyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.

10

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mi-  
15 schungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl

15

als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstempera-  
20 tur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere

20

die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenwei-  
se oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B.  
zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

25

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsi-  
onspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnitts-  
fachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt,  
als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen  
Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzel-

30

nen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Poly-  
mersiationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach  
Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

35

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der  
eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von  
mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

40

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in  
der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.



Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

- 5 Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat
- 10 (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.
- 15

Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion verwendet.

- 20 Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen ist vorzugsweise kleiner 300 nm, insbesondere kleiner 200 nm. Besonders bevorzugt liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 140 und 200 nm.

- 25 Unter mittlerer Teilchengröße wird hier der  $d_{50}$ -Wert der Teilchengrößenverteilung verstanden, d.h. 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen kleineren Teilchendurchmesser als der  $d_{50}$ -Wert. Die Teilchengrößenverteilung kann in bekannter Weise mit der analytischen Ultrazentrifuge (W. Mäschtke, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seite 1025 – 1039) bestimmt werden.

- 30 Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 4,5, insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5 und 8 eingestellt.

- Die Glasübergangstemperatur des Polymeren, bzw. des Polymeren beträgt vorzugsweise -60 bis 0°C, besonders bevorzugt -60 bis -10°C und ganz besonders bevorzugt
- 35 -60 bis -20°C.

- Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "mid-point temperature") bestimmen.
- 40

Die Klebstoffe, vorzugsweise Haftklebstoffe, können allein aus dem Polymeren bzw. der wässrigen Dispersion des Polymeren bestehen.

Der Klebstoff benötigt keine externen Vernetzer. Ein Gehalt an externen Vernetzern ist daher im allgemeinen kleiner als 0,5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer und insbesondere kleiner 0,1 Gew.-Teile. Besonders bevorzugt wird auf externe Vernetzer ganz verzichtet.

Die Klebstoffe und Haftklebstoffe können weitere Zusatzstoffe enthalten Füllstoffe, Farbstoffe, Verlaufsmittel, Verdicker oder Tackifier (klebrigmachende Harze), Tackifier sind z.B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation, Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z.B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z.B. Cumaron-Inden-Harze, Polyterpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten, Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.

Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus  $C_1$ - $C_8$  Alkyl(meth)acrylaten.

Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile. besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile. bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest/fest).

Insbesondere eignet sich der Klebstoff bzw. Haftklebstoff zum Verbinden von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der zu verbindenden Substratoberflächen aus Weich-PVC ist. Zum Beispiel kann der Klebstoff auf einen Träger, z.B. aus Papier oder Kunststoff aufgetragen werden und der so beschichtete Träger (z.B. ein Etikett, Klebeband oder Folie) auf ein Substrat aus Weich-PVC geklebt werden.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe bzw. Haftklebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, wie Etiketten, Klebebändern oder Klebefolien, z.B. Schutzfolien.

Die selbstklebenden Artikel bestehen im allgemeinen aus einem Träger und einer ein- oder beidseitig, vorzugsweise einseitig aufgetragenen Schicht des Klebstoffs.

- 5 Bei dem Trägermaterial kann es sich z.B. um Papier, vorzugsweise um Kunststofffolien aus Polyolefinen oder PVC handeln, besonders bevorzugt ist PVC, ganz besonders bevorzugt Weich-PVC.

- 10 Unter Weich-PVC versteht man Polyvinylchlorid, welches einen Gehalt an Weichmachern hat und eine erniedrigte Erweichungstemperatur aufweist. Übliche Weichmacher sind z.B. Phthalate, Epoxide, Adipinsäureester. Der Gehalt der Weichmacher im Weich-PVC beträgt i.a. mehr als 10, insbesondere mehr als 20 Gew.-%.

- 15 Bei Weich PVC können Weichmacher in die Klebstoffschicht migrieren und die Klebstoffeigenschaften deutlich verschlechtern. Mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff wirkt sich eine Migration der Weichmacher nicht oder kaum auf die Eigenschaften des Klebstoffs aus. Weiterhin ist vor allem bei Weich-PVC ein Schrumpfen der Substrate durch den erfindungsgemäßen Klebstoff vermieden oder verringert.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher insbesondere selbstklebende Artikel mit Weich-PVC als Trägermaterial und einer darauf beschichteten Klebstoffschicht aus dem obigen Klebstoff.

- 25 Zur Herstellung der Klebstoffschicht auf dem Trägermaterial kann das Trägermaterial in üblicher Weise beschichtet werden.

Die erhaltenen, beschichteten Substrate werden z.B. als Selbstklebeartikel, wie Etiketten, Klebebänder oder Folien verwendet.

- 30 Die selbstklebenden Artikel mit Weich-PVC als Trägermaterial eignen sich insbesondere für Außenanwendungen.

- 35 Insbesondere können bedruckte selbstklebende Folien im Außenbereich verwendet und z. B. auf Reklametafeln oder Fahrzeuge aller Art geklebt werden.

- Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Schälfestigkeit (Adhäsion) und Scherfestigkeit (Kohäsion). Die Eigenschaften bleiben auch bei Weich-PVC als Trägermaterial gut.

- 40 Eine Trübung der Klebstoffschicht durch Einwirkung von Feuchtigkeit (Weißanlaufen) ist nicht oder kaum zu beobachten. Die Klebstoffschicht hat daher eine hohe Wasser-

beständigkeit. Ein Schrumpfen der selbstklebenden Artikel ist kaum zu beobachten, auch nicht, wenn die Artikel hohen Temperaturen, z.B. mehr als 50°C, ausgesetzt sind.

## Beispiele

5

## Prüfmethoden

### Dimensionsstabilität (Schrumpfverhalten):

- 10 Zur Bestimmung der Dimensionsstabilität mit der Kreuzschnittmethode werden die Klebstoffe auf Siliconpapier (Laufenberg NSA 1370 weiss Beschichtung 56 B 4) mit 25 g/m<sup>2</sup> trocken beschichtet. Nach der Trocknung 3 Minuten bei 90°C wird die Klebstoffschicht auf Weich-PVC Folie (Renolit weiss, SK-Monomer 80790 transferiert).  
15 beschichtete Weich-PVC Folie auf eine Glasplatte (25 cm x 25 cm) blasenfrei verklebt und angerollt. Wichtig ist, dass die Laufrichtung der Folie beachtet und gekennzeichnet wird. Die verklebte Folie wird nun mit einer Rasierklinge in einem Klingenhalter in der Mitte in Längs- und in Querrichtung mit je einem Schnitt geteilt. Nach dem Schneiden sollen vier gleich große Quadrate entstanden sein. Die Glasplatten werden anschlie-  
20 ßend bei 70°C gelagert. Nach 3 Tagen werden die Glasplatten etwa 1 Stunde bei RT abgekühlt und die Breite des Schnittspaltes im kalten Zustand gemessen.

Je geringer die Spaltbreite, um so besser ist das Schrumpfverhalten.

### 25 Schälfestigkeit

Weich-PVC wurde wie oben beschrieben mit Klebstoff beschichtet.

Anschließend wurde die Schälfestigkeit (Adhäsion) bestimmt.

30

Der beschichtete Träger wurde in 25 mm breite Prüfstreifen geschnitten.

- Bei der Bestimmung der Schälfestigkeit (Adhäsion) wurde jeweils ein 2,5 cm breiter Prüfstreifen auf einen Prüfkörper aus Stahl geklebt und mit einer 1 kg schweren Rolle 1  
35 mal angerollt. Er wurde nach 1 Minute bzw. nach 24 Stunden Lagerung im Normklima mit einem Ende in die oberen Backen einer Zug-Dehnungs-Prüfapparatur eingespannt. Der Klebestreifen wurde mit 300 mm/min unter einem 180° Winkel von der Prüffläche abgezogen d.h. der Klebestreifen wurde umgebogen und parallel zum Prüfblech abgezogen und der dazu benötigte Kraftaufwand gemessen. Das Maß für die  
40 Schälfestigkeit war die Kraft in N/2,5 cm, die sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen ergab. Die Prüfung erfolgte ebenfalls im Normklima.

# Weißanlaufen (Wasserbeständigkeit)

- Die Prüfstreifen wurden in ein Wasserbad gehängt. Die Trübung des Klebstofffilms wurde über die Zeit beobachtet. Es wurde der Zeitpunkt bestimmt, an dem eine deutliche Trübung erkennbar wurde. Je länger der Zeitraum, um so besser ist die Wasserbeständigkeit.

## Ergebnisse:

- Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

EHA: Ethylhexylacrylat

EA: Ethylacrylat

Vac: Vinylacetat

- S: Styrol

AS: Acrylsäure

AMA: Allylmethacrylat

BDA: Butandioldiacrylat

DAP: Diallylphthalat

20

| Copolymer, bestehend aus [pphm]                               | Schälfestigkeit auf Stahl nach 24 h (N/25 mm) | Weißanlaufen (sichtbares Weißanlaufen nach) | Schrumpf nach 3 d Lagerung bei 70°C (Spaltbreite nach Kreuzschnittmethode) |
|---|---|---|--|
| 60 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5 S / 3 AS ohne Vernetzer            | 30  | 2 h   | 0,4 mm   |
| 58,7 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5S / 3 AS / 1,3 Butandioldiacrylat | 9   | 2 h   | 0,1 mm   |
| 58,7 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5 S / 3 AS / 1,3 AMA               | 1   | 10 sec                                      | 0,1 mm   |
| EHA / EA / VAc / S / AS / 1,3 Diallylphthalat                 | 11  | 20 min                                      | 0,1 mm   |

## Patentansprüche

1. Klebstoff, enthaltend  
  
5 ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus  
C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthal-  
den Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesät-  
10 tigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden  
Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer  
oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und  
zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten,  
polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.  
15
2. Klebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu  
mindestens 60 Gew. % aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut ist.
3. Klebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer  
20 zu 1,1 bis 5 Gew. % aus Alkandioldiacrylaten oder Alkandioldimethacrylate auf-  
gebaut ist.
4. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es  
sich bei dem Polymer um ein Emulsionspolymerisat handelt.  
25
5. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Klebstoff im übrigen keine weiteren Vernetzer enthält.
6. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es  
30 sich um einen Haftklebstoff handelt.
7. Verwendung des Klebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verbinden  
von zwei Substraten, von denen mindestens eins aus PVC ist.
- 35 8. Verwendung des Klebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verbinden  
von zwei Substraten, von denen mindestens eins aus Weich-PVC ist.
9. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Klebstoff, bzw Haftklebstoff auf Trägermaterial aus PVC oder Weich-PVC aufge-  
40 bracht wird.
10. Selbstklebende Artikel erhältlich unter Verwendung gemäß Anspruch 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/003918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J133/06 C09J147/00 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | WO 93/14161 A (AVERY DENNISON CORPORATION)<br>22 July 1993 (1993-07-22)<br>cited in the application<br>claims 1-13<br>page 3, lines 1-4<br>page 5, lines 23-29<br>table 1<br>& US 5 420 195 A (MAYER ET AL)<br>30 May 1995 (1995-05-30) | 1-10                  |
| X          | US 4 113 540 A (PATELLA ET AL)<br>12 September 1978 (1978-09-12)<br>claims 1-5<br>examples 1,2<br>column 2, lines 12-57<br>-----<br>-/-   | 1,2,4-6               |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

31/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/003918

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 277 516 A (NATIONAL STARCH AND<br>CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND<br>CHEMICAL) 10 August 1988 (1988-08-10)<br>claims 1-5<br>page 3, lines 22-25 | 1-10                  |
| X          | EP 0 950 698 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>20 October 1999 (1999-10-20)<br>paragraph '0016!<br>paragraph '0017!   | 1-6                   |
| A          | EP 0 454 426 A (MINNESOTA MINING AND<br>MANUFACTURING COMPANY)<br>30 October 1991 (1991-10-30)<br>cited in the application<br>the whole document               | 1-10                  |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003918

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9314161                                | A | 22-07-1993          | US 5420195 A               | 30-05-1995          |
|   |   |                     | AU 675418 B2               | 06-02-1997          |
|   |   |                     | AU 3436493 A               | 03-08-1993          |
|   |   |                     | CA 2127281 A1              | 22-07-1993          |
|   |   |                     | DE 69330048 D1             | 26-04-2001          |
|   |   |                     | DE 69330048 T2             | 19-07-2001          |
|   |   |                     | EP 0620834 A1              | 26-10-1994          |
|   |   |                     | FI 943260 A                | 08-07-1994          |
|   |   |                     | JP 7506128 T               | 06-07-1995          |
|   |   |                     | KR 262136 B1               | 15-07-2000          |
|   |   |                     | MX 9300061 A1              | 01-11-1993          |
|   |   |                     | WO 9314161 A1              | 22-07-1993          |
|   |   |                     | US 5563205 A               | 08-10-1996          |
| US 5420195                                | A | 30-05-1995          | AU 675418 B2               | 06-02-1997          |
|   |   |                     | AU 3436493 A               | 03-08-1993          |
|   |   |                     | CA 2127281 A1              | 22-07-1993          |
|   |   |                     | DE 69330048 D1             | 26-04-2001          |
|   |   |                     | DE 69330048 T2             | 19-07-2001          |
|   |   |                     | EP 0620834 A1              | 26-10-1994          |
|   |   |                     | FI 943260 A                | 08-07-1994          |
|   |   |                     | JP 7506128 T               | 06-07-1995          |
|   |   |                     | KR 262136 B1               | 15-07-2000          |
|   |   |                     | MX 9300061 A1              | 01-11-1993          |
|   |   |                     | WO 9314161 A1              | 22-07-1993          |
|   |   |                     | US 5563205 A               | 08-10-1996          |
| US 4113540                                | A | 12-09-1978          | NONE                       |                     |
| EP 0277516                                | A | 10-08-1988          | US 4753846 A               | 28-06-1988          |
|   |   |                     | AT 67771 T                 | 15-10-1991          |
|   |   |                     | AU 588721 B2               | 21-09-1989          |
|   |   |                     | AU 1094888 A               | 04-08-1988          |
|   |   |                     | CA 1323128 C               | 12-10-1993          |
|   |   |                     | DE 3865030 D1              | 31-10-1991          |
|   |   |                     | EP 0277516 A2              | 10-08-1988          |
|   |   |                     | FI 880438 A ,B,            | 03-08-1988          |
|   |   |                     | GR 3002789 T3              | 25-01-1993          |
|   |   |                     | JP 63243188 A              | 11-10-1988          |
|   |   |                     | US 4892917 A               | 09-01-1990          |
| EP 0950698                                | A | 20-10-1999          | DE 19816742 A1             | 21-10-1999          |
|   |   |                     | EP 0950698 A1              | 20-10-1999          |
| EP 0454426                                | A | 30-10-1991          | AU 634038 B2               | 11-02-1993          |
|   |   |                     | AU 7362891 A               | 07-11-1991          |
|   |   |                     | CA 2037987 A1              | 25-10-1991          |
|   |   |                     | DE 69129564 D1             | 16-07-1998          |
|   |   |                     | DE 69129564 T2             | 24-12-1998          |
|   |   |                     | DK 454426 T3               | 29-03-1999          |
|   |   |                     | EP 0454426 A2              | 30-10-1991          |
|   |   |                     | ES 2116994 T3              | 01-08-1998          |
|   |   |                     | IE 911020 A1               | 06-11-1991          |
|   |   |                     | JP 3053662 B2              | 19-06-2000          |
|   |   |                     | JP 5057843 A               | 09-03-1993          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003918

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J133/06 C09J147/00 C09J7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | WO 93/14161 A (AVERY DENNISON CORPORATION)<br>22. Juli 1993 (1993-07-22)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1-13<br>Seite 3, Zeilen 1-4<br>Seite 5, Zeilen 23-29<br>Tabelle 1<br>& US 5 420 195 A (MAYER ET AL)<br>30. Mai 1995 (1995-05-30) | 1-10               |
| X          | US 4 113 540 A (PATELLA ET AL)<br>12. September 1978 (1978-09-12)<br>Ansprüche 1-5<br>Beispiele 1,2<br>Spalte 2, Zeilen 12-57  | 1,2,4-6            |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003918

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | EP 0 277 516 A (NATIONAL STARCH AND<br>CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND<br>CHEMICAL) 10. August 1988 (1988-08-10)<br>Ansprüche 1-5<br>Seite 3, Zeilen 22-25<br>----- | 1-10               |
| X  | EP 0 950 698 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>20. Oktober 1999 (1999-10-20)<br>Absatz '0016!<br>Absatz '0017!<br>-----  | 1-6                |
| A  | EP 0 454 426 A (MINNESOTA MINING AND<br>MANUFACTURING COMPANY)<br>30. Oktober 1991 (1991-10-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----                    | 1-10               |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003918

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9314161   | A | 22-07-1993                    | US 5420195 A                      | 30-05-1995                    |
|  |   |                               | AU 675418 B2                      | 06-02-1997                    |
|  |   |                               | AU 3436493 A                      | 03-08-1993                    |
|  |   |                               | CA 2127281 A1                     | 22-07-1993                    |
|  |   |                               | DE 69330048 D1                    | 26-04-2001                    |
|  |   |                               | DE 69330048 T2                    | 19-07-2001                    |
|  |   |                               | EP 0620834 A1                     | 26-10-1994                    |
|  |   |                               | FI 943260 A                       | 08-07-1994                    |
|  |   |                               | JP 7506128 T                      | 06-07-1995                    |
|  |   |                               | KR 262136 B1                      | 15-07-2000                    |
|  |   |                               | MX 9300061 A1                     | 01-11-1993                    |
|  |   |                               | WO 9314161 A1                     | 22-07-1993                    |
|  |   |                               | US 5563205 A                      | 08-10-1996                    |
| US 5420195   | A | 30-05-1995                    | AU 675418 B2                      | 06-02-1997                    |
|  |   |                               | AU 3436493 A                      | 03-08-1993                    |
|  |   |                               | CA 2127281 A1                     | 22-07-1993                    |
|  |   |                               | DE 69330048 D1                    | 26-04-2001                    |
|  |   |                               | DE 69330048 T2                    | 19-07-2001                    |
|  |   |                               | EP 0620834 A1                     | 26-10-1994                    |
|  |   |                               | FI 943260 A                       | 08-07-1994                    |
|  |   |                               | JP 7506128 T                      | 06-07-1995                    |
|  |   |                               | KR 262136 B1                      | 15-07-2000                    |
|  |   |                               | MX 9300061 A1                     | 01-11-1993                    |
|  |   |                               | WO 9314161 A1                     | 22-07-1993                    |
|  |   |                               | US 5563205 A                      | 08-10-1996                    |
| US 4113540   | A | 12-09-1978                    | KEINE                             |                               |
| EP 0277516   | A | 10-08-1988                    | US 4753846 A                      | 28-06-1988                    |
|  |   |                               | AT 67771 T                        | 15-10-1991                    |
|  |   |                               | AU 588721 B2                      | 21-09-1989                    |
|  |   |                               | AU 1094888 A                      | 04-08-1988                    |
|  |   |                               | CA 1323128 C                      | 12-10-1993                    |
|  |   |                               | DE 3865030 D1                     | 31-10-1991                    |
|  |   |                               | EP 0277516 A2                     | 10-08-1988                    |
|  |   |                               | FI 880438 A ,B,                   | 03-08-1988                    |
|  |   |                               | GR 3002789 T3                     | 25-01-1993                    |
|  |   |                               | JP 63243188 A                     | 11-10-1988                    |
|  |   |                               | US 4892917 A                      | 09-01-1990                    |
| EP 0950698   | A | 20-10-1999                    | DE 19816742 A1                    | 21-10-1999                    |
|  |   |                               | EP 0950698 A1                     | 20-10-1999                    |
| EP 0454426   | A | 30-10-1991                    | AU 634038 B2                      | 11-02-1993                    |
|  |   |                               | AU 7362891 A                      | 07-11-1991                    |
|  |   |                               | CA 2037987 A1                     | 25-10-1991                    |
|  |   |                               | DE 69129564 D1                    | 16-07-1998                    |
|  |   |                               | DE 69129564 T2                    | 24-12-1998                    |
|  |   |                               | DK 454426 T3                      | 29-03-1999                    |
|  |   |                               | EP 0454426 A2                     | 30-10-1991                    |
|  |   |                               | ES 2116994 T3                     | 01-08-1998                    |
|  |   |                               | IE 911020 A1                      | 06-11-1991                    |
|  |   |                               | JP 3053662 B2                     | 19-06-2000                    |
|  |   |                               | JP 5057843 A                      | 09-03-1993                    |